

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-200724

(P2002-200724A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	3 E 0 8 6
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 0 7 1
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
C 0 8 G 63/688		C 0 8 G 63/688	4 F 2 1 0
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-315437(P2001-315437)

(22) 出願日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 1 0 8 4 . 1

(32) 優先日 平成12年10月14日 (2000.10.14)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 596099734

ミツビシ ポリエステル フィルム ジー
エムビーエイチ

ドイツ連邦共和国、ヴィースバーデン、D
-65203、ラインガウストラッセ190-196

(72) 発明者 ヘルベルト・バイフェル

ドイツ連邦共和国、ディー-55126 マイ
ンツ、トイリングルストラッセ、26

(74) 代理人 100097928

弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸延伸艶消しポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 良好な艶消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性に優れ、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の60重量%まで混入可能な二軸延伸艶消しポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 主として熱可塑性ポリエステルを70%以上含有する少なくとも1層のベース層 (B) から成る二軸延伸艶消しポリエステルフィルムであって、当該ベース層 (B) は粒子を含有し、当該粒子は、(a) 粒子のメジアン粒径 d_{50} が $2 \sim 5 \mu m$ で、(b) SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下、および(c) ベース層 (B) を基準とした粒子含有量が1.0 ~ 10重量%の条件を満たすことを特徴とする二軸延伸艶消しポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として熱可塑性ポリエステルを70%以上含有する少なくとも1層のベース層(B)から成る二軸延伸艶消しポリエステルフィルムであって、当該ベース層(B)は粒子を含有し、当該粒子は、(a)粒子のメジアン粒径 d_{50} が2~5 μm で、(b)SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下、および(c)ベース層(B)を基準とした粒子含有量が1.0~10重量%の条件を満たすことを特徴とする二軸延伸艶消しポリエステルフィルム。

【請求項2】 メジアン粒径 d_{50} が2.1~4.9 μm である請求項1に記載のポリエステルフィルム。

【請求項3】 SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.8以下である請求項1又は2に記載のポリエステルフィルム。

【請求項4】 粒子含有量が1.0~10重量%である請求項1~3の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項5】 フィルムが、前記熱可塑性ポリエステル以外の成分Iを含有し、当該成分Iが、e)イソフタル酸単位65~95モル%、f) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ の式(n は1~11の整数)で表される少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸単位0~30モル%、g)芳香族ジカルボン酸の芳香族部分にスルホン酸アルカリ金属塩基を有するスルホモノマー単位5~15モル%、及びh)ポリエステルを形成するために必要な化学量論量の炭素数2から11の共重合可能な脂肪族または脂環式グリコール単位(ただしe、f、gのモル比の合計は100%)の4種のモノマー単位を有する共重縮合体である請求項1~4の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項6】 フィルムが成分Iを30重量%以下含有する請求項5に記載のポリエステルフィルム。

【請求項7】 フィルムの表面粗度 R_a が150~1000nmでフィルムの表面ガス流量時間が1~50秒である請求項1~6の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項8】 フィルムの総厚さが3~350 μm である請求項1~7の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項9】 請求項1~8に記載の二軸延伸艶消しポリエステルフィルムの製造方法であって、当該製造方法は1)ベース層(B)用の溶融ポリエステルを共押出しダイに供給し、b)冷却ロール上に押出しして積層アモルファスシートを得、c)得られた積層アモルファスシートを二軸延伸および熱固定することから成り、当該二軸延伸工程が、長手方向の延伸温度が80~130℃、横方向の延伸温度が90~150℃、長手方向の延伸比が2.5:1~6:1、横方向の延伸比が3.0:1~5.0:1で行われることを特徴とする二軸延伸艶消しポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項10】 ポリエステルフィルムの面配向度 Δp が0.168未満である請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 製造工程で生じるフィルム端部等の再生原料をフィルムの総重量の70重量%以下配合して押出しに供する請求項9又は10に記載の製造方法。

【請求項12】 請求項1~8の何れかに記載の二軸延伸艶消しポリエステルフィルムから成る可撓性包装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は二軸延伸艶消しポリエステルフィルムに関する。詳しくは、本発明は、良好な艶消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性にすぐれ、高速機械でも製造可能であり、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の70重量%まで配合可能な二軸延伸艶消しポリエステルフィルムに関する。

【0002】

20 【従来の技術】包装業界に於て、一般的に、2軸延伸ポリプロピレンまたはポリエステルフィルムのような透明かつ高いグロス値を有する熱可塑性フィルムが要求されている。その一方で、近年、透明かつグロス値が高くないフィルムの要求が高まっている。この種のフィルムとしては、少なくとも一つの表面層を有し、外観が艶消し性であることが要求される。このようなフィルムを包装材として使用することにより、商品の魅力を高め、購買意欲を高める効果がある。

30 【0003】米国特許第3154461号公報には、熱可塑性樹脂(例えばポリエチレンテレフタレート又はポリプロピレン)から成る二軸延伸艶消しフィルム及びその製造方法について記載している。フィルム中には粒径が0.3~20 μm の炭酸カルシウムや二酸化ケイ素等の粒子を1~25重量%含有している。しかしながら、この方法で製造したフィルムのヘーズは非常に高いため広範な用途への応用は困難である。

40 【0004】さらに、艶消し性を有するフィルムとして二軸延伸乳白色ポリエステルフィルムも知られている。ドイツ特許第DE-A-2353347号公開公報には1層以上から成る乳白色のポリエステルフィルムが記載されている。このフィルムは、直鎖状のポリエステルの粒子と3~27重量%のエチレン又はプロピレンホモポリマー又はコポリマーを混合し、フィルムとして押出し、二軸延伸し、熱固定することにより得られる。しかしながら、このフィルムは、製造工程において生じる再生原料(主としてポリエステルとエチレン又はプロピレンコポリマーから成る)を再利用した場合、フィルムが黄変するという欠点を有する。従って、このフィルムの製造は経済的ではなく、再生原料の利用価値もない。また、ポリエステル中のコポリマーの含有量を増やすと白色度が増加し、白色不透明フィルムとなり、乳白色性が失われる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、良好な艶消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性にすぐれ、高速機械でも製造可能であり、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の70重量%まで混入可能な二軸延伸艶消しポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特別な粒子系を艶消し層に配合したポリエステルフィルムにより上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の第1の要旨は、熱可塑性ポリエステルを70%以上含有する少なくとも1層のベース層(B)から成る二軸延伸艶消しポリエステルフィルムであって、当該ベース層(B)は粒子を含有し、当該粒子は、(a)粒子のメジアン粒径 d_{50} が $2\sim 5\mu m$ で、(b)SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下、および(c)ベース層(B)を基準とした粒子含有量が1.0~10重量%の条件を満たすことを特徴とする二軸延伸艶消しポリエステルフィルムに存する。

【0008】本発明の第2の要旨は、第1の要旨に記載の二軸延伸艶消しポリエステルフィルムの製造方法であって、当該製造方法は1)ベース層(B)用の熔融ポリエステルを共押出しダイに供給し、b)冷却ロール上に押出しして積層アモルファスシートを得、c)得られた積層アモルファスシートを二軸延伸および熱固定することから成り、当該二軸延伸工程が、長手方向の延伸温度が $80\sim 130^\circ C$ 、横方向の延伸温度が $90\sim 150^\circ C$ 、長手方向の延伸比が $2.5:1\sim 6:1$ 、横方向の延伸比が $3.0:1\sim 5.0:1$ で行われることを特徴とする二軸延伸艶消しポリエステルフィルムの製造方法に存する。

【0009】本発明の第3の要旨は、第1の要旨に記載の二軸延伸艶消しポリエステルフィルムから成る可撓性包装材に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明のフィルムは、熱可塑性ポリエステル70重量%以上から成るベース層(B)から成る。

【0011】ベース層を構成する熱可塑性ポリエステルとしては、具体的には、エチレングリコールとテレフタル酸から製造されるポリエチレンテレフタレート(PET)、エチレングリコールとナフタレン-2,6-ジカルボン酸から製造されるポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンとテレフタル酸から製造されるポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)(PCD

T)、エチレングリコールとナフタレン-2,6-ジカルボン酸とビフェニル-4,4'-ジカルボン酸から製造されるポリ(エチレン2,6-ナフタレートビベンゾエート)(PENBB)が好ましい。特にエチレングリコールとテレフタル酸から成る単位またはエチレングリコールとナフタレン-2,6-ジカルボン酸から成る単位が90%以上、好ましくは95%以上のポリエステルが好ましい。

【0012】上記のモノマー以外の残余のモノマー単位は、他のジオールおよび/またはジカルボン酸から誘導されたモノマーである。

【0013】共重合ジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、 $HO-(CH_2)_n-OH$ の式で示される脂肪族グリコール(nは3~6の整数を表す、具体的には、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールが挙げられる)、炭素数6までの分岐型脂肪族グリコール、 $HO-C_6H_4-X-C_6H_4-OH$ で示される芳香族ジオール(式中Xは $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ を表す)、式: $HO-C_6H_4-C_6H_4-OH$ で表されるビスフェノールが好ましい。

【0014】共重合ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【0015】脂肪族ジカルボン酸の好ましい例としては、ベンゼンジカルボン酸、ナフタレン-1,4-又は-1,6-ジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸などのビフェニル-x,x'-ジカルボン酸、ジフェニルアセチレン-4,4'-ジカルボン酸などのジフェニルアセチレン-x,x'-ジカルボン酸、スチルベン-x,x'-ジカルボン酸などが挙げられる。

【0016】脂環式ジカルボン酸の好ましい例としては、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸などのシクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸の好ましい例としては、 C_3-C_{19} のアルカンジカルボン酸が挙げられ、当該アルカンは直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0017】上記のポリエステルは、エステル交換反応により製造される。その出発原料は、ジカルボン酸エステルとジオール及び亜鉛塩、カルシウム塩、リチウム塩、マグネシウム、マンガン塩などの公知のエステル交換反応用触媒である。生成した中間体は、更に、三酸化アンチモンやチタニウム塩などの重縮合触媒の存在下で重縮合に供される。また、ポリエステルの製造は、出発原料のジカルボン酸とジオールに重縮合触媒を存在させて直接または連続的にエステル化反応を行う方法であってもよい。

【0018】本発明の目的とする艶消し効果を得るため

に特別な粒子系をベース層B中に含有させる。ベース層Bを基準とした粒子含有量は、目的とする光学特性にも因るが、1.0～10.0重量%、好ましくは1.1～7.5重量%、特に好ましくは1.2～5.0重量%である。

【0019】粒子の種類としては、無機および/または有機粒子が好ましく、具体的には、炭酸カルシウム、非晶シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、アルミナ、LiF、ジカルボン酸のカルシウム、バリウム、亜鉛またはマンガン塩、カーボンブラック、二酸化チタン、カオリン、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリレート粒子などが例示される。

【0020】添加剤として、2種以上の異なる粒子を含有させてもよく、また、同じ種類で且つ粒径が異なる粒子の混合物を添加してもよい。重縮合中のグリコール分散系または押出し中マスターバッチを介して個々の層に添加する粒子を通常量添加する。上記の粒子の中でも、ポリマーマトリックス中に良好に分散することからコロイダル状態または鎖状のシリカ(SiO₂)が好ましい。

【0021】本発明において、フィルムの優れた艶消し性(非常に低いグロス)を達成するため、フィルム中に含有させる粒子のメジアン粒径d₅₀が2.0～5.0μmである必要がある。粒子のメジアン粒径d₅₀は、好ましくは2.1～4.9μm、特に好ましくは2.2～4.8μmである。

【0022】本発明において、フィルムの優れた艶消し性(非常に低いグロス)を達成するため、フィルム中に含有させる粒子は、SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下である必要がある。SPAN98法で表される粒子の粒径分布は、好ましくは1.8以下、特に好ましくは1.7以下である。

【0023】粒子のメジアン粒径d₅₀及び/又はPAN98法で表される粒子の粒径分布がこの範囲外の場合、艶消し性および/またはフィルムの製造の容易性に悪影響を及ぼす。すなわち、グロスが高くなり及び/又はフィルム製造中のフィルムの引裂きが増加する。

【0024】本発明において、ベース層Bが、熱可塑性ポリエステル以外の以下に示す4種のモノマー単位を有する共重縮合体から成る成分Iを含有することが好ましい。尚、成分Iは、欧州特許第0144878号公開公報に詳細が記載されており、参照によって本発明に引用する。

【0025】

【表1】成分I:

e) イソフタル酸単位65～95モル%

f) HOOC(CH₂)_nCOOHの式(nは1～11の整数)で表される少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸単位0～30モル%

g) 芳香族ジカルボン酸の芳香族部分にスルホン酸アルカリ金属塩基を有するスルホモノマー単位5～15モル%

h) ポリエステルを形成するために必要な化学量論量の炭素数2から11の共重合可能な脂肪族または脂環式グリコール単位(ただしe、f、gのモル比の合計は100%)

【0026】ベース層(B)中の成分Iの含有量は30重量%以下が好ましい。この場合、成分Iを形成しておき、それと他のポリマーとブレンドした混合物を押出すことによってベース層(B)を形成してもよいし、混練りして押出す間にエステル交換反応を行い、共重縮合体を形成させた物を押出してベース層(B)を形成してもよい。

【0027】本発明の目的を達成するため、上記混合物は、個々の成分を機械的に混合することにより調整できる。すなわち、個々の成分は、例えばレンズ状やビーズ状のペレットの形態に圧縮成型され、各成分が攪拌機を使用して機械的に混合させられることにより、混合体を得る。もう一つの方法としては、個々の成分をそれぞれ別個の押出機により融解し、押出機の下流部分で混合させる方法がある。

【0028】本発明の混合体では、アロイ型の組成物であり、各成分に分離することはない。したがって、混合体の物性は単一であり、適切なパラメーターを使用して評価することができる。

【0029】本発明において、フィルムの表面粗度R_aは、通常150～1000nm、好ましくは175～950nm、特に好ましくは200～900nmである。表面粗度R_aが150nm未満の場合、フィルムの艶消し性に逆効果を及ぼす可能性があり、一方、表面粗度R_aが1000nmを超える場合、フィルムの光学特性に悪影響を及ぼす可能性がある。また、フィルムの摩擦係数は通常0.6未満、好ましくは0.5未満、特に好ましくは0.40未満である。

【0030】本発明において、フィルムの表面ガス流量時間は、通常1～50秒、好ましくは1～45秒である。ガス流量時間が50秒を超えると、フィルムの艶消し性に逆効果を及ぼす可能性がある。

【0031】ベース層は、安定剤や耐ブロッキング剤などの公知の添加剤を含有してもよい。添加剤はポリマー又はポリマーの混合物が溶融する前に添加する。安定剤としては、リン系化合物リン酸塩やリン酸エステル等が例示される。

【0032】本発明のポリエステルフィルムの厚さは、広い範囲をとることができ、通常3～350μm、好ましくは4～300μm、より好ましくは5～250μmである。

【0033】次いで本発明のフィルムの製造方法について説明する。本発明のフィルムは、通常、フラットフィ

ルダイを介してベース層を押出してシートを得、1つ以上の冷却ロールを使用してシートを固化させ、二軸延伸し、熱固定することによって得られる。必要であれば、コロナ処理または火炎処理を施してもよい。

【0034】まず、ポリマー又はポリマー混合物を押出し機に供給し、押出しする。なお粒子はすでにポリマー又はポリマー混合物中に混入してある。押出しを行う前に、熔融ポリマーから不純物などを濾過する。次いで、フラットフィルダイ（スロットダイ）を介して押出しし、1つ又は複数の引取りロールによって冷却してアモルファスシートを得る。

【0035】通常、二軸延伸は連続的に行われる。このため、初めに長手方向（機械方向）に延伸し、次いで横方向に延伸するのが好ましい。これにより分子鎖が配向する。通常、長手方向の延伸は、延伸比に対応する異なる回転速度を有するロールを使用して行われ、横手方向の延伸はテンターフレームを使用して行われる。フィルムの強度を増加させるために、横手方向の延伸を長手方向の延伸後に行うのが好ましい。

【0036】延伸時の温度は、所望とするフィルムの物性によって決定され、広い範囲で選択できる。通常、長手方向の延伸は80～130℃の温度で、横方向の延伸は90～150℃温度で行われる。長手方向の延伸比は、通常2.5:1～6:1、好ましくは3:1～5.5:1である。横方向の延伸比は、通常3.0:1～5.0:1、好ましくは3.5:1～4.5:1である。本発明のフィルムには、横方向延伸前に、さらに金属接着層、印刷インク層、帯電防止または加工特性を向上させる層等をインラインコーティングにより形成してもよい。

【0037】本発明のフィルムは、艶消し性が非常に高く（低いグロス）、且つ透明性も優れている。本発明のフィルムは面配向度 Δp が通常0.168未満、より好ましくは0.164未満、特に好ましくは0.160未満とすることが好ましい。これにより、フィルムの表面粗度が大きくなり、フィルムの厚さ方向の強度が高くなり、フィルムにシール性を付与した場合、グロスが低くなる。

【0038】面配向度 Δp は長手方向および横方向の延伸条件ならびに原料ポリマーのSV値に影響を受ける。フィルム加工におけるパラメーターとしては、長手方向および横方向延伸比（ λ_{MD} および λ_{TD} ）並びに延伸温度（TMDおよびTTD）、およびフィルムの延伸速

度があり、特に長手方向のパラメーターが重要である。

【0039】例えば、延伸速度=300m/分、原材料のSV値が730、延伸条件が $\lambda_{MD}=4.8$ および $\lambda_{TD}=4.0$ 、 $T_{MD}=80\sim 118^\circ\text{C}$ 、 $T_{TD}=80\sim 122^\circ\text{C}$ において、面配向度 Δp が0.171である場合、長手方向延伸温度 T_{MD} を80～125℃に上げるか、横方向延伸温度 T_{TD} を80～135℃に上げるか、長手方向延伸比 λ_{MD} を4.0に減じるか、横方向延伸比 λ_{TD} を3.6に減じることにより、このましい範囲内の面配向度を達成することが出来る。上記の延伸条件はN-TEP法として知られており、低延伸工程（LOE: Low Orientation Elongation）と高延伸工程（REP: Rapid Elongation Process）とが組合わされたものである。他の延伸法においては、延伸比が同じで、他のパラメーターが若干異なるだけである。なお、長手方向の延伸温度は延伸ロールの温度とし、横方向の延伸温度は赤外線測定により測定されたフィルムの温度とする。

【0040】続いてフィルムの熱固定が150～250℃の温度において0.1～10秒間行われる。フィルムは通常の方法で巻き取られる。

【0041】熱固定した2軸延伸ポリエステルフィルムの片面または両面にコロナまたは火炎処理を施してもよい。これらの処理は、フィルムの表面張力によって異なるが、通常、45mN/mの強度で行われる。

【0042】本発明のフィルムは、上述のように低いグロス及び高透明性を有するため優れた光学特性を有し、製造、加工、操作性に優れている。

【0043】本発明のフィルムは、その製造工程において発生する再生原料（再生品、スクラップ、端部）をフィルムの重量に対して好ましくは20～70重量%含有させることができる。再生原料の添加によって、本発明のフィルムの物性、特に外觀が大きく変化することはない。

【0044】本発明のフィルムは、その優れた光学特性、高速製造機械により製造可能である優れた加工特性を有する。その優れた特性故、可撓性包装材に使用される。

【0045】本発明のフィルムの特性を下記表2に纏めて示す。

【0046】

【表2】

	本発明の 範囲	好ましい 範囲	より好ま しい範囲	単位	測定方法
フィルム特性					
グロス (60°)	<80	<70	<60		DIN67530
摩擦係数	<0.6	<0.5	<0.40		DIN53375
表面粗度 (R _a)	150-1000	175-950	200-900	nm	DIN 4768、 カットオフ 値=0.25mm
ガス流量	1-50	1-45		秒	実施例に記 載の方法
ヘーズ	<90			%	ASTM D 1003-52
面配向度	<0.168	<0.164	<0.160		実施例に記 載の方法

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。本発明における各種の物性の測定方法を下記に示す。なお、DINはDeutsches Institut für Normung、ISOはInternational Organization for Standardization、ASTMはAmerican Society for Testing and Materialsをそれぞれ意味する。

【0048】(1) 標準粘度および固有粘度：ポリエステル標準粘度SV (DCA) はジクロロ酢酸中でDIN 53726に従って測定した。ポリエステルの固有粘度IVは、標準粘度SV値を使用して以下の式より算出した。

【0049】

【数1】 $IV(DCA) = 6.907 \times 10^{-4} SV(DCA) + 0.063096$

【0050】(2) 摩擦係数：摩擦係数は、製造後14日後に、DIN53375に準じて測定した。

【0051】(3) 表面張力：表面張力は、“インク法”によりDIN53364に準じて測定した。

【0052】(4) ヘーズ：フィルムのヘーズは、ASTM-D 1003-52に準じて測定した。ヘルツヘーズは、ASTM-D 1003-52を基にして決定した。しかしながら、もっとも効果的な測定範囲を使用するために、4枚のフィルムを重ね、1°の隔壁スリットを4°のピンホールの代りに使用して測定を行った。

【0053】(5) グロス値：グロス値はDIN 67530に準じて測定した。反射率を、フィルム表面の光学的特性として測定した。ASTM-D 523-78及びISO 2813を基準とし、入射角を60°とし*

*た。所定の入射角で試料の平坦な表面に光線を照射すると、反射および/または散乱が起こる。光電検知器に当たった光が電気的な比率変数として表示される。得られた無次元値は入射角と共に表示される。

【0054】(6) 表面ガス流量特性：試験法として、フィルム的一方の面とシリコンウェハの平滑シート間に空気流を供給する方法を使用した。空気を周囲から真空域に流通させる。この場合、フィルムとシリコンウェハシートとの境界面が流れ抵抗として作用する。

【0055】シリコンウェハシート上にフィルムの円形試験片を置き、シートの中央にレーザーに通じる開口を設ける。0.1ミリバール以下の低圧にレーザーを真空吸引する。空気流の供給によってレーザー内が56ミリバール昇圧されるのに要する時間を求める。試験条件を以下の表4に示す。

【0056】

【表3】

テスト面積：	45.1 cm ²
加重量：	1276 g
空気温度：	23℃
相対湿度：	50%
総ガス体積：	1.2 cm ³
圧力差：	56 mbar

【0057】(7) 表面配向度Δpの決定：表面配向度はAbbeの屈折計を使用して、以下の手順で屈折率を測定し、決定した。

【0058】まず試料の調製を行った。試料のサイズは、長さが60~100mm、幅が測定プリズムに対応して10mmであった。

【0059】nMD：長手方向の屈折率およびnα(=nz)の測定では、縦方向にフィルムを切取って試料とした。nTD：横方向の屈折率およびnα(=nz)の測定では、横方向にフィルムを切取って試料とした。試

料はフィルムのウェブの中央部分から採取した。温度23℃にて、Abbeの屈折計を使用して屈折率を測定した。

【0060】まず、ガラス棒を使用し、使用前に完全に洗浄したプリズムに、少量のジヨードメタン ($n=1.745$) 又はジヨードメタンプロモナフタリン混合物を塗布した。混合物の屈折率は1.685より大きい。横方向に切取った試料は、まず、プリズムの全ての表面が覆われる様にプリズムの上に配置した。拭取り紙を使用してフィルムを押付け、プリズム上に平らにしっかりと固定した。余剰の液体は吸引して除去した。フィルム上に少量のテスト試薬を滴下する。第2のプリズムを上に乗せ、確実に接する様に押付けた。明るさを明から暗に変化させた際、屈折率が1.68~1.62の範囲になるように調節した。明暗が明確でない場合は、明暗のそれぞれ一つの領域のみ可視にする様に色付けした。接眼レンズ中の2本の対角線の交点により明確な転移線がもたらされる。測定スケール上に示された値をテストレコードに記録し、長手方向の屈折率 n_{MD} とした。接眼レンズの可視領域が1.49~1.50になるまで測定を行った。

【0061】屈折率 $n\alpha$ または n_z (フィルムの厚さ方向の屈折率) は以下の方法で決定した。転移点の識別性を改良するため、ほんのわずかに可視化し、ポーラリティーを有するフィルムを接眼レンズの上に置き転移がはっきりとわかるまで n_{MD} の測定と同様に行った。明暗の変化がはっきりしない場合は、上述の様に色付けを行って測定した。同様に、接眼レンズ中の2本の対角線の交点により明確な転移線がもたらされ、測定スケール上に示された値をテストレコードに記録し、屈折率 $n\alpha$ とした。試料を裏返しにして同様の測定を行い、反対面の n_{MD} 及び $n\alpha$ を測定した。

【0062】それぞれの測定が終了した後に、MD及び厚み方向にMD方向に切取られた試料を設置し、まず、A側面の n_{TD} 及び $n\alpha$ を同様の方法で測定した。次いで、試料切片を裏返しにして、B側面を測定し、A、B各面の測定値を平均し、屈折率とした。表面配向度は下*

- ・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 60重量%
- ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 40重量%
- (Sylsisa 430、登録商標、フジ、日本、
- 粒径 $d_{50}=3.4\mu m$ 、SPAN98=1.4)
- 5重量%から成るマスターバッチ

【0072】フィルムの製造条件を以下に示す。

【0073】

【表5】

*記式で表される。優れた酸素ガスバリアー性を得るためには、 $N_z=1.495$ であることが好ましい。

【0063】

【数2】 $\Delta n = n_{MD} - n_{TD}$

$\Delta p = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_z$

$n_{av} = (n_{MD} + n_{TD} + n_z) / 3$

【0064】(8)メジアン粒径 d_{50} :メジアン粒径 d_{50} はMalvern Master Sizerを使用したレーザーによる一般的な方法で測定した(Horiba LA 500又はSympathetic Helos装置でも基本的に同一の測定である)。水を入れたセルにサンプルを入れ、試験装置にセットする。試験は自動的に行われ、粒径 d_{50} の数学的な計算も一緒に行われる。

【0065】粒径 d_{50} の値は、累積粒径分布曲線から決定する。図1に累積粒径分布曲線を示す。50%における d_{50} の値を求めた。

【0066】(9)SPAN98の測定: 粒径分布を示すSPAN98は、上記のメジアン粒径 d_{50} の測定で使用了装置を使用して測定した。SPAN98は以下の式で表される。

【0067】

【数3】 $SPAN98 = (d_{98} - d_{10}) / d_{50}$

【0068】 d_{98} 及び d_{10} は、それぞれ、図1に示した累積粒径分布曲線の98%および10%における粒径である。図2に d_{98} 及び d_{10} の該当箇所を示す。

【0069】実施例1: ポリエチレンテレフタレートチップ (マンガンにエステル交換反応の触媒として使用し、エステル交換反応にて得た。マンガン濃度: 100 ppm) を150℃で乾燥し、含有水分量を100 ppm未満にした後、ベース層B用の押し出し機に供給した。

【0070】押し出した後、長手方向、横方向の延伸を行い、厚さ23 μm の透明単層フィルムを得た。構成を以下に示す。

【0071】

【表4】

13

14

<押出し> 温度 290℃
 引取りロール温度: 30℃
 <長手方向延伸> 温度: 80~126℃
 長手方向延伸比: 4.0
 <横方向延伸> 温度: 80~135℃
 横方向延伸比: 4.0
 <熱固定> 温度: 230℃
 時間: 3秒

*優れていた。表10及び11にフィルムの構成および物性を纏めて示す。

【0075】実施例2:フィルムの構成を以下の様に変更した以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムの艶消し性はさらに改良されていた。

【0076】
【表6】

【0074】得られたフィルムはグロスが低く、ヘーズも低かった。また、フィルムの操作特性も、加工特性も*

- ・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 50重量%
- ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 (Sylysia 430、登録商標、フジ、日本、粒径 $d_{50}=3.4\mu\text{m}$ 、SPAN98=1.4) 50重量%
- 5重量%から成るマスターバッチ

【0077】実施例3:フィルムの構成を以下の様に変更した以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。 ※【0078】
【表7】

- ・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 40重量%
- ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 (Sylysia 430、登録商標、フジ、日本、粒径 $d_{50}=3.4\mu\text{m}$ 、SPAN98=1.4) 60重量%

【0079】実施例4:実施例3において、構成を以下 ★【0080】
のように変更した以外は実施例3と同様にしてフィルムを作成した。 【表8】

- ・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 20重量%
- ・成分I (イソフタル酸90モル%及び5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩10モル%から成る) 20重量%
- ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 (Sylysia 430、登録商標、フジ、日本、粒径 $d_{50}=3.4\mu\text{m}$ 、SPAN98=1.4) 60重量%
- 5重量%から成るマスターバッチ

【0081】ベース層Bに成分Iを混合させることにより、フィルムのグロスが低くなり、フィルムの透明性がさらに改良された。 ☆報に記載の実施例1を追試した。フィルムの構成を以下に示す。フィルムの艶消し性は顕著に劣っていた。

【0083】

【0082】比較例1:米国特許第3154461号公 ☆【表9】

- ・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 40重量%
- ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 (粒径 $d_{50}=5.5\mu\text{m}$ 、SPAN98=2.0) 60重量%
- 5重量%から成るマスターバッチ

【0084】

◆ ◆【表10】

15

16

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
フィルム厚さ (μm)	12	12	23	23	12
各層の厚さ (μm)					
外層 (A)	1.5	2.0	2.5	2.5	1.5
ベース層 (B)	9.0	8.5	18.5	18.5	9.0
外層 (C)	1.5	1.5	2.0	2.0	1.5
粒子 ¹⁾	430	430	430	430	シリカ
粒子のメジアン粒径 (μm)	3.4	3.4	3.4	3.4	5.5
粒子濃度 (ppm)	30000	30000	30000	30000	30000

1) 430: Sylysia 430、メジアン粒径=3.4 μm シリカ: メジアン粒径=5.5 μm

【0085】

* * 【表11】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
摩擦係数	0.40	0.40	0.41	0.40	0.45
表面粗度	230	237	250	270	220
ガス流量	12	8	6	5	12
面配向度	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164
グロス	35	20	15	14	55
ヘーズ	65	75	80	55	70

【0086】

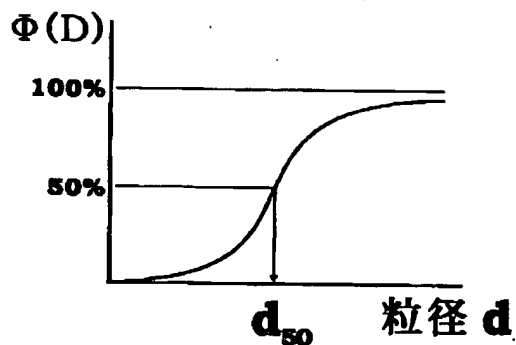
【発明の効果】本発明の二軸延伸澱消しポリエステルフィルムは、良好な澱消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性にすぐれ、高速機械でも製造可能であり、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の60重量%まで混入可能であるため、その工業※

※的価値は高い。

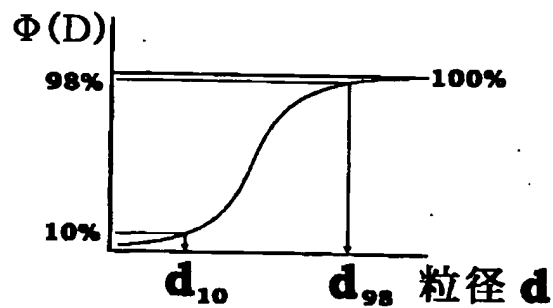
【図面の簡単な説明】

30 【図1】粒子の累積粒径分布曲線の d_{50} を示した図【図2】粒子の累積粒径分布曲線の d_{98} 及び d_{10} を示した図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 0 2 9
C 08 L 67/00		C 08 L 67/00	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
(72)発明者	グエンテル・クラス ドイツ連邦共和国、ディー-65232 タウ ヌスタイン-ヴェーエン、バッハストラッ セ、7	Fターム(参考)	3E086 BA04 BA15 BA33 BA35 4F071 AA45 AA46 AB11 AB26 AD06 AF11Y AF30 BB08 BC01 BC12 BC16 4F100 AK01B AK41A AK41K AL05A BA02 CA19A DD07 DE01A DE01H EH202 EJ383 GB15 JA20 JB16A JL01 JL16 JN01 JN26 YY00 YY00A 4F210 AA24A AB24 AF15 AG01 AH54 AR06 AR12 QA02 QA03 QC06 QD13 QG01 QH07 QH45 4J002 CF041 CF061 CF142 DA036 DE236 DJ016 DJ046 FD016 GG02 4J029 AA03 AB01 AC02 AE03 BA01 BD02 BD04 CA02 CB05A CH02 DB02 KB02
(72)発明者	ゴットフリート・ヒルケルト ドイツ連邦共和国、ディー55291、ザウル ハイム、シュエッツェンストラッセ 12		